

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145657

(43)公開日 平成6年(1994)5月27日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06
H 0 5 B 33/14

識別記号

府内整理番号
Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

(21)出願番号

特願平4-319319

(22)出願日

平成4年(1992)11月4日

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 安達千波矢

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 太田正文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72)発明者 永井一清

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦敏明 (外1名)

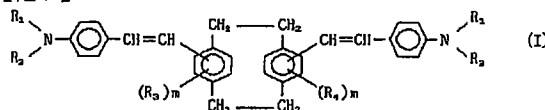
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機薄膜電界発光素子

(57)【要約】

【構成】 陽極及び陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子において、有機発光層に下記一般式(I)(化1)で表わされる[2, 2]パラシクロファン化合物の少なくとも1種を含有させた有機電界発光素子。

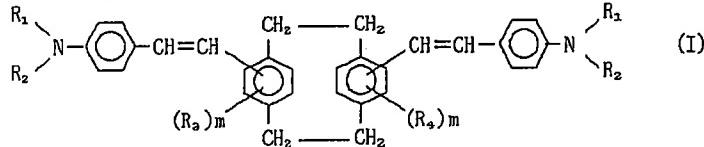
【化1】



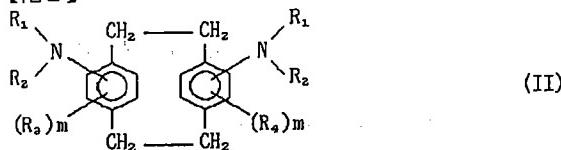
【効果】 耐久性に富むと共に優れた青色発光を与える。

【特許請求の範囲】

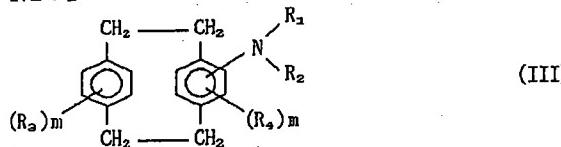
【請求項1】 陽極及び陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子において、有機発光層に下記一般式(I) (化1)、(II) (化2)又は、(III) (化3)で表わ*



【化2】



【化3】



(式中R₁及びR₂は水素原子、置換もしくは無置換のアルキル基、置換もしくは無置換のアリール基、置換もしくは無置換の複素環式芳香基を示しており、同じであってもまたは異なっていてもよい。R₃、R₄は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基、置換もしくは無置換のアリール基、又は置換もしくは無置換の複素環式芳香基を表し、R₃、R₄が同一でも異なっていてもよい。また、mは1、2、3の整数、nは1、2、3、4の整数であり、m、nが各々複数の場合、R₃、R₄は同一でも異なっていてよい。)

【請求項2】 有機電界発光素子が陽極／有機発光層／陰極からなることを特徴とする請求項1の有機電界発光素子。

【請求項3】 有機電界発光素子が陽極／有機ホール輸送層／有機発光層／陰極からなることを特徴とする請求項1の有機電界発光素子。

【請求項4】 有機電界発光素子が陽極／有機発光層／有機電子輸送層／陰極からなることを特徴とする請求項1の有機電界発光素子。

【請求項5】 有機電界発光素子が陽極／有機ホール輸送層／有機発光層／有機電子輸送層／陰極からなることを特徴とする請求項1の有機電界発光素子。

【請求項6】 前記一般式(I)～(III)で示される[2,2]パラシクロファン化合物が0.01mol%～10mol%ドープされた状態(分子状に分散された状態)で含有されていることを特徴とする請求項1乃至5何れか記載の有機電界発光素子。

【請求項7】 前記一般式(I)～(III)で示される

*される[2,2]パラシクロファン化合物の少なくとも1種を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】

10 化合物の少なくとも1種が有機ホール輸送層に含有されている請求項3又は請求項5記載の電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発光性有機化合物からなる発光層を有し、電界印加により注入された荷電キャリアー(電子とホール)の再結合により電気エネルギーを直接光エネルギーに変換でき、従来の白熱灯、蛍光灯あるいは発光ダイオード等とは異なり、大面積の面状発光体の実現を可能にする有機電界発光素子に関する。

【0002】

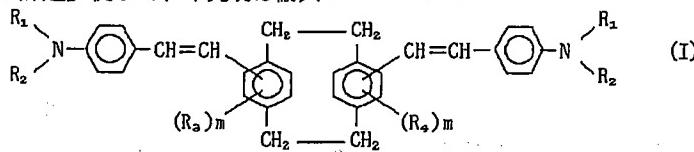
【従来の技術】近年、情報機器の多様化及び省スペース化に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少ない平面表示素子へのニーズが高まっている。この様な平面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイなどがあるが、特に最近は自己発光型で表示が鮮明な、また直流低電圧駆動が可能な有機電界発光素子への期待が高まっている。有機電界発光素子の素子構造としてはこれまで2層構造(ホール注入電極(陽極)と電子注入電極(陰極)の間に、ホール輸送層と発光層が形成された構造(SH-A構造)(特開昭59-194393, App. 1. Phys. Lett. 51, P 913 (1987)、または、ホール注入電極(陽極)と電子注入電極(陰極)の間に発光層と電子輸送層とが形成された構造(SH-B構造)(U.S.P. No. 5,085947、特開平2-250952, App. 1. Phys. Lett. 55, P 1489頁(1989))、或は3層構造(ホール注入電極(陽極)と電子注入電極(陰極)との間にホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造(DH構造)(App. 1. Phys. Lett. 57, 531 (1990))の素子構造が報告されている。上記ホール注入電極(陽極)としては、AuやITO(indium-tin-oxide)などのような仕事関数の大きな電極材料を用い、電子注入電極(陰極)としては、Ca, Mg, Al等及びそれらの合金等の仕事関数の小さな電極材料を用いる。また、現在まで、上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層に使用可能な材料として様々な有機化合物が報告されている。これらに使用される有機材料としては、例えば、ホール輸送層としては芳香族3級アミンが、発光層材料としてはアルミニウムトリスオキシン(特開昭59-19439

3、特開昭63-295695)、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン誘導体等(特開平2-20998

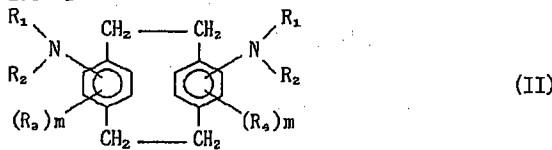
8)が、また、電子輸送層としては、オキサジアゾール誘導体等(日本化学会誌No. 11, p 1540 (1991))が報告されている。現在まで、様々な素子構造及び有機材料を用いることにより、初期的には1000 cd/m²以上の高輝度発光、駆動電圧10V程度の素子が得られているが、連続駆動を行った場合、従来の有機材料では数時間で光出力の低下、駆動電圧の上昇が観測され、電界発光素子の長期耐久性には大きな問題を抱えている。さらに青色発光素子においては、まだ材料の探索が十分に行われておらず、発光効率の向上など多くの課題が残されており、そのため新規発光材料の開発が望まれている。

【0003】

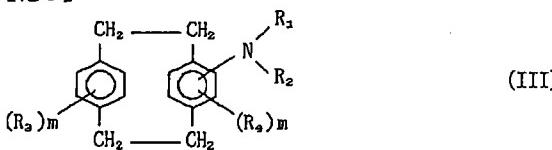
【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は耐久*



【化2】



【化3】



【0005】本発明者らの検討によれば、前記一般式で表される[2, 2]パラシクロファン化合物は蒸着膜において安定なアモルファス膜を形成し容易には結晶化を起こさず、耐久性の向上に効果があることが知見された。特に、一般式(I)で示されるパラシクロファン化合物は置換基の選択により蒸着膜において460nm近傍の強い青色の蛍光を有することから、青色発光材料として優れた性能を有するものである。従って、本発明の電界発光素子は耐久性に富み、かつ優れた青色発光を呈するものである。

【0006】前記一般式(I)、(II)及び(III)において、R₁、R₂、R₃、R₄として用いられるアルキル基は、好ましくはC₁～C₂₀とりわけC₁～C₁₂の直鎖または分岐鎖のアルキル基である。

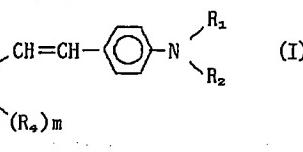
【0007】また、一般式(I)、(II)及び(III)において、R₁、R₂、R₃、R₄として用いられる炭素環式あるいは複素環式芳香環の例としてはフェニル基、ビ

*性に富み、かつ青色発光に優れた電界発光素子を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、ホール注入電極と電子注入電極(陰極)の間に、設けられた有機発光層の構成成分として特定なパラシクロファン化合物が有効であることを見出した。本発明はかかる知見に基づいてなされたものである。すなわち、本発明によれば、陽極及び陰極の間に少なくとも有機発光層を有する有機電界発光素子において、有機発光層に下記一般式(I)(化1)、(II)(化2)又は、(III)(化3)で表わされる[2, 2]パラシクロファン化合物の少なくとも1種を含有させたことを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



フェニル基、ターフェニリル基等の非縮合炭素環式芳香族基及び縮合多環式炭化水素基をあげることができる。縮合多環式炭化水素基としては、好ましくは環を形成する炭素数が18個以下のものが挙げられる。例えば、ペントアリル基、インデニル基、ナフチル基、ビフェニリル基、s-インダセニル基、フルオレニル基、アズレン基、ヘプタレニル基、s-インダセニル基、アセナフチリル基、ブレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニリル基、ピレニル基、クリセニル基、及びナフタセニル基等が挙げられる。複素環式の芳香族基の例としては、次のような基が挙げられる。

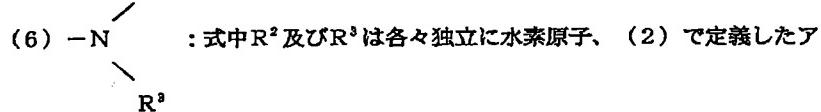
【0008】ピリジル基、ピリミジル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラニル基、ピロリル基、チオフェニル基、キノリル基、クマリニル基、ベンゾフラニル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズオキサゾリル基、ジベンゾフラニル基、ベンゾチオフェニル基、ジベンザチオフェニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、イソオキサゾリル基、チアゾリル基、インダゾリル基、ベンゾチアゾリル基、ピリダジニル基、シンノリル基、キナゾリル基、キノキサリル基、フタラジニル基、フタラジンジオニル基、フタルアミジル基、クロモニル基、ナフトラクタミル基、キノロニル基、o-スルホ安息香酸イミジル基、マレイン酸イミデル基、ナフタリジニル基、ベンズイミダゾロニル基、ベンズオキサゾロニル基、ベンゾチアゾロニル基、ベンゾチアゾチオニル基、キナゾロニル

基、キノキサロニル基、フタラゾニル基、ジオキソピリミジニル基、ベンズイソキサゾリル基、ベンズイソチアゾリル基、インダジロニル基、アクリジニル基、アクリドニル基、キナゾリンジオニル基、キノキサリンジオニル基、ベンズオキサジンジオニル基、ベンゾキサジノニル基、及びナフトライミジル基、ピリドニル基、イソキノロニル基、イソキノリニル基、イソチアゾリル基。

【0009】また、これらの炭素環式あるいは複素環式芳香環は以下で定義される置換基(1)～(9)を複数個有することができる。

(1) ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基。

(2) アルキル基：好ましくは、C₁～C₂₀とりわけC₁～R²



*～C₁₂の直鎖または分岐鎖のアルキル基であり、これらのアルキル基は更に水酸基、シアノ基、C₁～C₁₂のアルコキシ基、フェニル基、またはハロゲン原子、C₁～C₁₂のアルキル基、もしくは、C₁～C₁₂のアルコキシ基で置換されたフェニル基を有しても良い。

(3) アルコキシ基(-OR¹)：R¹は(2)で定義したアルキル基を表す。

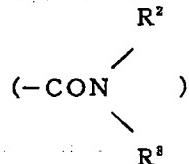
(4) アリールオキシ基：アリール基としてフェニル基、ナフチル基が挙げられ、これらはC₁～C₁₂のアルコキシ基、C₁～C₁₂のアルキル基またはハロゲン原子を置換基として含有しても良い。

(5) アルキルチオ基(-SR¹)：R¹は(2)で定義したアルキル基を表す。

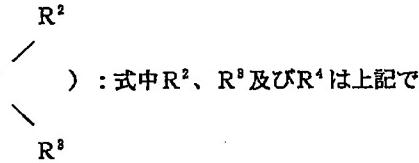
※た、ユロリジル基のようにアリール基状の炭素原子と共に環を形成しても良い。

(7) アルコキシカルボニル基(-COOR⁴)：R⁴は(2)で定義したアルキル基、または(4)で定義したアリール基を表す。

(8) アシル基(-COR⁴)、スルホニル基、(-SO₂R⁴)カルバモイル基



または、スルファモイル基(-SO₂N-



定義した意味を表す。但し、R²及びR³においてアリール基上の炭素原子と共同で環を形成する場合を除く。

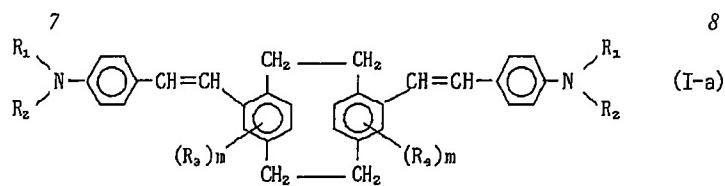
(9) メチレンジオキシ基またはメチレンジチオ基等のアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基。

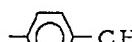
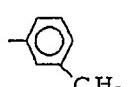
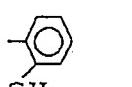
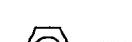
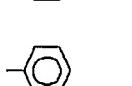
【0010】以下、一般式(I)、(II)及び(III)

で表わされる[2, 2]パラシクロファン化合物の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0011】

【表1】



化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 1 - 1			H	H
2			H	H
3			H	H
4			H	H
5			H	H
6			H	H
7			H	H
8			H	H
9			H	H

[0012]

【表2】

9

10

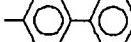
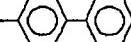
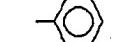
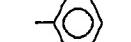
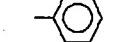
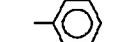
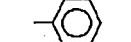
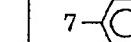
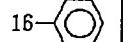
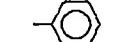
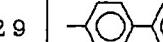
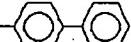
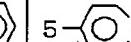
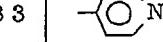
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 1 - 1 0			H	H
1 1			H	H
1 2			H	H
1 3			H	H
1 4			H	H
1 5			H	H
1 6			H	H
1 7			H	H
1 8			H	H
1 9			H	H
2 0			H	H
2 1			H	H

【0013】

【表3】

11

12

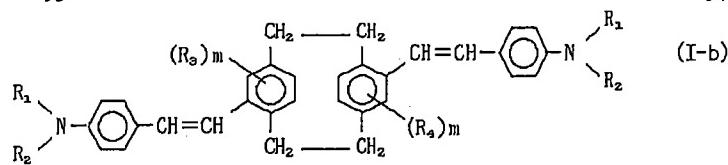
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC1-22	- 	- 	H	H
23	- 	- 	5-CH ₃	H
24	- 	- 	7-CH ₃	16-CH ₃
25	- 	- 	7,8-(CH ₃) ₂	H
26	- 	- 	8-OCH ₃	15-OCH ₃
27	- 	- 	7- 	16- 
28	- 	- 	5,7,8-(CH ₃) ₃	12,15,16-(CH ₃) ₃
29	- 	- 	5- 	H
30	-CH ₃	-CH ₃	H	H
31	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H
32	-CH ₂	-C ₂ H ₅	H	H
33	- 	- 	H	H

【0014】

【表4】

13

14



化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 2-1	-	-	H	H
2	-	-	H	H
3	-	-	H	H
4	-	-	H	H
5	-	-	H	H
6	-	-	H	H
7	-	-	H	H
8	-	-	H	H
9	-	-	H	H

【0015】

【表5】

15

16

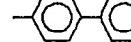
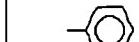
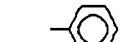
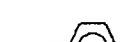
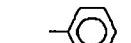
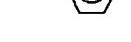
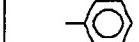
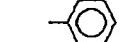
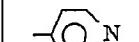
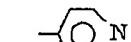
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 2-10	- 	- 	H	H
11	- 	- 	H	H
12	- 	- 	H	H
13	- 	- 	H	H
14	- 	- 	H	H
15	- 	- 	H	H
16	- 	- 	H	H
17	- 	- 	H	H
18	- 	- 	H	H
19	- 	- 	H	H
20	- 	- 	H	H
21	- 	- 	H	H

【0016】

【表6】

17

18

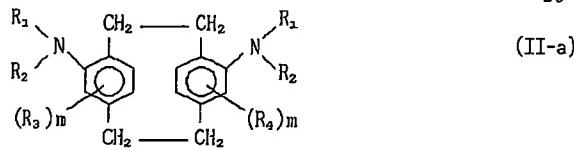
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 2 - 2 2	- 	- 	H	H
2 3	- 	- 	5-CH ₃	H
2 4	- 	- 	7-CH ₃	16-CH ₃
2 5	- 	- 	7,8-(CH ₃) ₂	H
2 6	- 	- 	8-OCH ₃	15-OCH ₃
2 7	- 	- 	7- 	16- 
2 8	- 	- 	5,7,8-(CH ₃) ₃	12,15,16-(CH ₃) ₃
2 9	- 	- 	5- 	H
3 0	-CH ₃	-CH ₃	H	H
3 1	-C ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	H	H
3 2	-CH ₃	-C ₂ H ₅	H	H
3 3	- 	- 	H	H

【0017】

【表7】

19

20



化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 3-1	CH ₃	CH ₃	H	H
2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
5	CH ₃	-CH ₃ -	H	H
6	CH ₃		H	H
7	-CH ₃ -	-CH ₃ -	H	H
8	-CH ₃ --CH ₃	-CH ₃ -	H	H
9		-CH ₃ -	H	H
10			H	H
11		-CH ₃	H	H
12	-CH ₃	-CH ₃	H	H
13	-CH ₃	-CH ₃	H	H

【0018】

【表8】

21

22

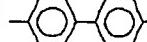
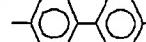
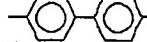
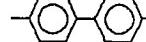
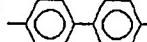
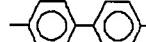
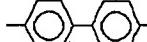
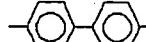
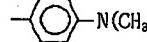
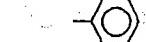
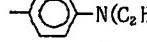
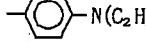
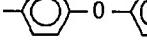
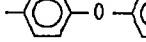
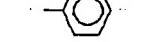
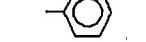
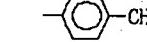
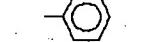
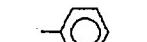
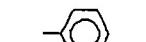
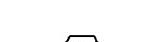
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 3-14			H	H
15			H	H
16			H	H
17			H	H
18			H	H
19			H	H
20			H	H
21			H	H
22			H	H
23			H	H
24			H	H
25			H	H
26			H	H

【0019】

【表9】

23

24

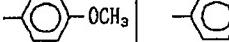
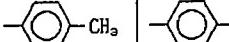
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 3 - 2 7			H	H
2 8			H	H
2 9			H	H
3 0			H	H
3 1			H	H
3 2			H	H
3 3			H	H
3 4			H	12-CH ₃
3 5			7-CH ₃	12-CH ₃
3 6			H	12-OCH ₃
3 7			7-CH ₃	H
3 8			7-Cl	H

【0020】

【表10】

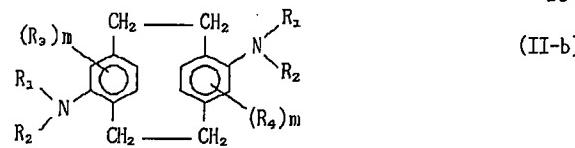
25

26

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 3 - 3 9	-  -OCH ₃	- 	H	12,15-(CH ₃) ₃
4 0	- 	- 	5,8-(CH ₃) ₃	H
4 1	-  -CH ₃	-  -CH ₃	5,8-(CH ₃) ₃	12-OCH ₃
4 2	- 	- 	5-OCH ₃ , 7-CH ₃	12-CH ₃
4 3	- 	- 	5- 	12- 
4 4	- 	- 	5,7,8-(CH ₃) ₃	12,15,16--(CH ₃) ₃
4 5	- 	- 	H	H

【0021】

【表11】



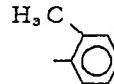
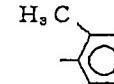
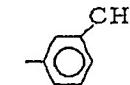
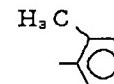
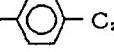
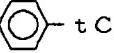
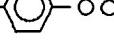
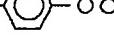
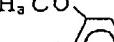
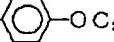
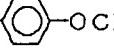
化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 4-1	CH ₃	CH ₃	H	H
2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
5	CH ₃	-CH ₂ -	H	H
6	CH ₃		H	H
7	-CH ₂ -	-CH ₂ -	H	H
8	-CH ₂ --CH ₃	-CH ₂ -	H	H
9		-CH ₂ -	H	H
10			H	H
11		-CH ₃	H	H
12	-CH ₃	-CH ₃	H	H
13	-CH ₃	-CH ₃	H	H

【0022】

【表12】

29

30

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 4-14			H	H
15			H	H
16			H	H
17			H	H
18			H	H
19			H	H
20			H	H
21			H	H
22			H	H
23			H	H
24			H	H
25			H	H
26			H	H

【0023】

【表13】

31

32

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 4 - 2 7			H	H
2 8			H	H
2 9			H	H
3 0			H	H
3 1			H	H
3 2			H	H
3 3			H	H
3 4			H	12-CH ₃
3 5			7-CH ₃	12-CH ₃
3 6			H	12-OCH ₃
3 7			7-CH ₃	H
3 8			7-Cl	H

【0024】

【表14】

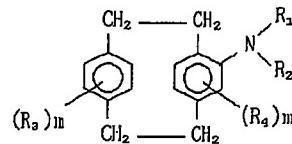
33

34

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 4 - 3 9	- 	- 	H	12,15-(CH ₃) ₃
4 0	- 	- 	5,8-(CH ₃) ₃	H
4 1	- 	- 	5,8-(CH ₃) ₃	12-OCH ₃
4 2	- 	- 	5-OCH ₃ , 7-CH ₃	12-CH ₃
4 3	- 	- 	5- 	12- 
4 4	- 	- 	5,7,8-(CH ₃) ₃	12,15,16--(CH ₃) ₃
4 5	- 	- 	H	H

【0025】

【表15】



(III)

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 5-1	CH ₃	CH ₃	H	H
2	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	H
4	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	H	H
5	CH ₃	-CH ₂ -	H	H
6	CH ₃		H	H
7	-CH ₂ -	-CH ₂ -	H	H
8	-CH ₂ --CH ₃	-CH ₂ -	H	H
9		-CH ₂ -	H	H
10			H	H
11		-CH ₃	H	H
12	-CH ₃	-CH ₃	H	H
13	-CH ₃	-CH ₃	H	H

【0026】

【表16】

37

38

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
P C 5-14			H	H
15			H	H
16			H	H
17			H	H
18			H	H
19			H	H
20			H	H
21			H	H
22			H	H
23			H	H
24			H	H
25			H	H
26			H	H

【0027】

【表17】

39

40

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC5-27			H	H
28			H	H
29			H	H
30			H	H
31			H	H
32			H	H
33			H	H
34			H	12-CH ₃
35			7-CH ₃	12-CH ₃
36			H	12-OCH ₃
37			7-CH ₃	H
38			7-Cl	H

【0028】

【表18】

41

42

化合物No.	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
PC 5-39	-	-	H	12,15-(CH ₃) ₃
40	-	-	5,8-(CH ₃) ₃	H
41	-	-	5,8-(CH ₃) ₃	12-OCH ₃
42	-	-	5-OCH ₃ , 7-CH ₃	12-CH ₃
43	-	-	5-	12-
44	-	-	5,7,8-(CH ₃) ₃	12,15,16-(CH ₃) ₃
45	-	-	H	H

【0029】本発明における有機電界発光素子は、前記パラシクロファン化合物をホール輸送層と発光層の何れかもしくは両方の層に含むこと特徴とするが、この場合、パラシクロファン化合物を1層または複数層の有機層内へ任意の割合でドープ（分子状に分散）することができる。特に発光層に含有させる場合は、蛍光強度の濃度消去が生じないように、0.01mol%から10mol%の範囲でドープすることが好ましい。

【0030】次に、パラシクロファン化合物をホール輸送層に用いた場合に有用な発光層材料について記す。発光層材料としては、固体において強い蛍光を有し500Å以下の薄膜において緻密な膜を形成する物質が好ましく、これまで有機電界発光素子の発光層に用いられてきた從来公知の材料はすべてが適用される。このような発光層形成材料としては、たとえば金属キレート化オキシ

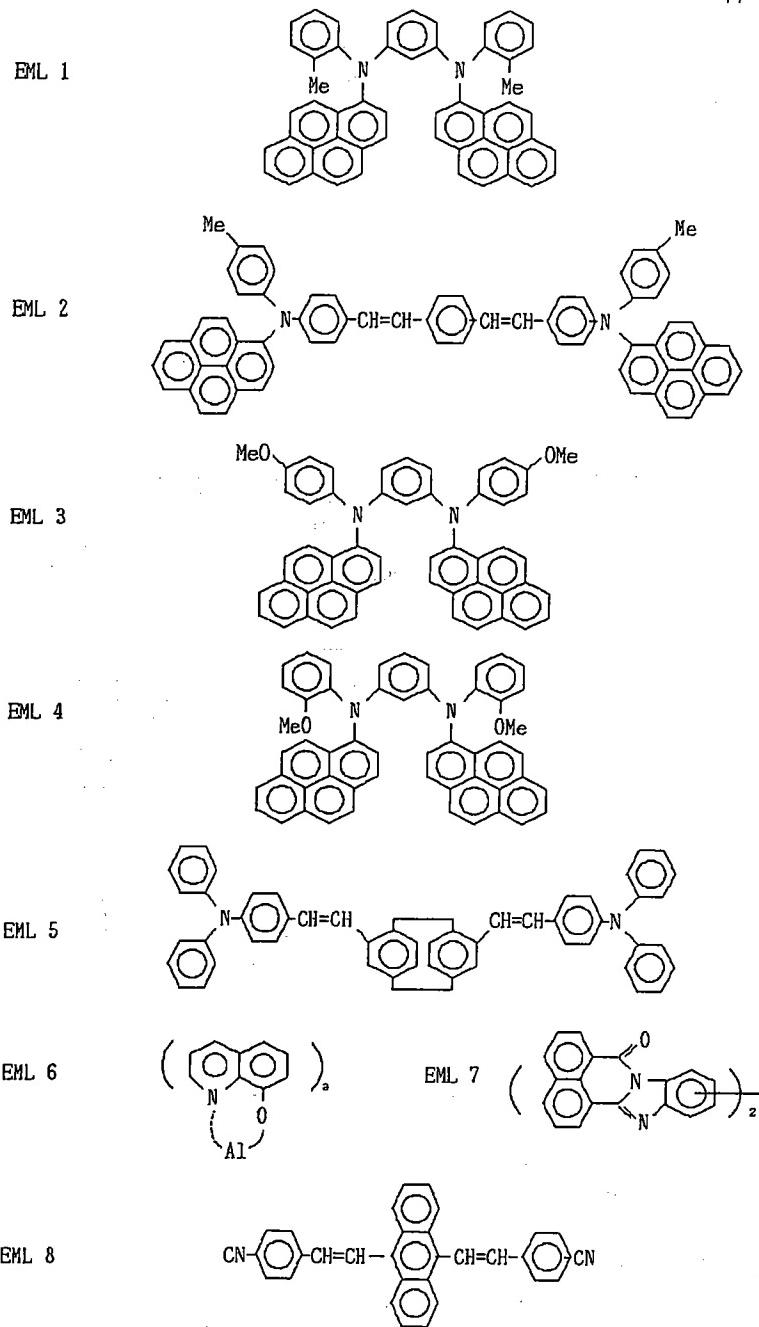
30

40

ノイド化合物（8-ヒドロキシキノリン金属錯体）（特開昭59-194393、特開昭63-295695）、1,4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンズオキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、ビススチリルベンゼン誘導体（特開平2-247277）、トリススチリルベンゼン誘導体（特開平3-296595）、ビススチリルアントラセン誘導体（特開平3-163186）、ペリノン誘導体、アミノピレン誘導体等が挙げられる。以下に本発明で有用な発光層材料の具体例について示す。

【0031】

【表3】



【0032】次に、パラシクロファン化合物を発光層に用いた場合に有用なホール輸送層材料について示す。ホール輸送層材料としては、これまでホール輸送層材料として従来公知の材料をすべて利用することができるが、少なくとも2つの芳香族3級アミンを含み、更に、芳香族3アミンがモノアリールアミン、ジアリールアミン、又はトリアリールアミン等であるものが好ましく使用される。代表的な有用な芳香族3級アミンとしては、U.S.

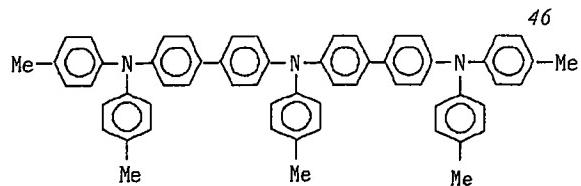
P No. 4, 175, 960、U.S.P. No. 4, 5
40 39, 507、特開昭63-264692によって開示されている化合物を利用することができます。また、U.S.P. No. 4, 720, 432に開示されているポルフィリン誘導体（フタロシアニン類）も有用な化合物である。以下に有用なホール輸送層材料の具体例を示す。

【0033】

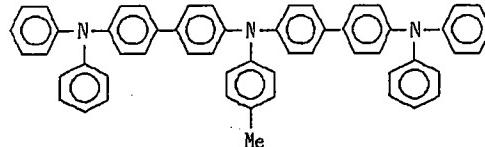
【表20】

45

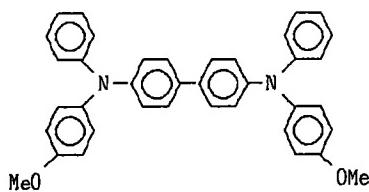
HTL 1



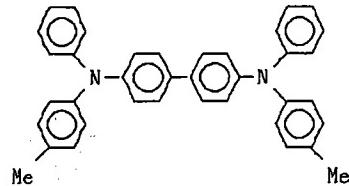
46



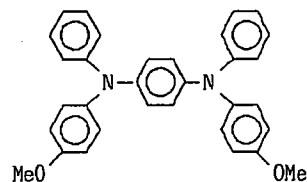
HTL 3



HTL 4



HTL 5



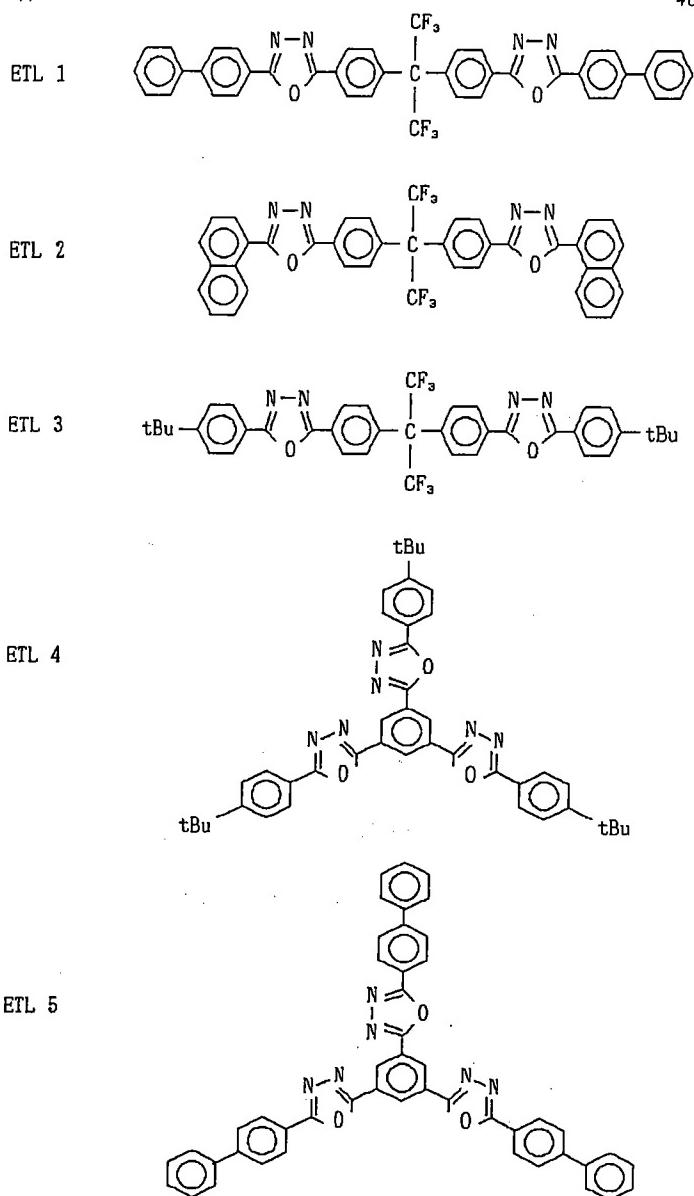
【0034】次に、パラシクロファン化合物をホール輸送層と発光層の何れかもしくは両層に用い、ホール輸送層／発光層／電子輸送層を構成した場合に有用な電子輸送層材料について示す。

【0035】電子輸送層材料としては、これまで電子輸送層材料として使用されてきた従来公知の材料をすべて利用することができる。1つの好ましい電子輸送材料は、電子輸送能の発現ユニットであるオキサジアゾール

環を少なくとも1つ以上含む化合物である。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、App l. Phys. Lett 55, 1489 (1989) および日本化学会誌 1540 (1991) に開示されている。以下に有用なオキサジアゾール化合物の具体例を示す。

【0036】

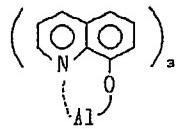
【表21】



【0037】さらに、本発明の電界発光素子の電子輸送層に使用するために特に好ましい有機物質は8-ヒドロキシキノリンのキレートを含めた金属キレート化オキシ

ノイド化合物である。具体例として以下のものを挙げることができる。

49
ETL 6 アルミニウムトリスオキシン
【化4】



50

ETL 7 マグネシウムビスオキシオン

ETL 8 ビス(ベンゾ-8-キノリノール)亜鉛

ETL 9 ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウムオキサイド

ETL10 インジウムトリスオキシン

ETL11 アルミニウムトリス(5-メチルオキシン)

ETL12 リチウムオキシン

ETL13 ガリウムトリスオキシン

ETL14 カルシウムビス(5-クロロオキシン)

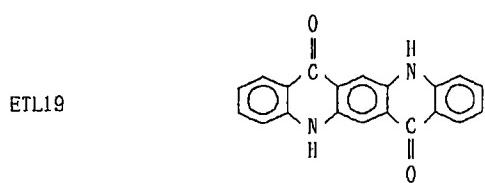
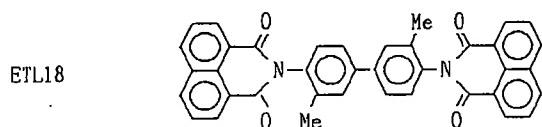
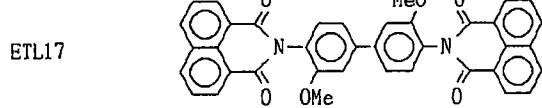
ETL15 ポリ(亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノニル)メタン)

ETL16 ジリチウムエビンドリジオン

【0038】さらに、他の好ましい電子輸送層材料としては、1, 4ジフェニルブタジエンおよびテトラフェニルブタジエンのようなブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ビススチリベンゼン誘導体、ビススチリルアントラセン誘導体、チアシアゾール誘導体、ナフタルイミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド誘導体、キナクリドン誘導体等を挙げることができる。以下に具体的化合物を記す。

【0039】

【表22】



【0040】本発明における有機電界発光素子は、有機化合物を真空蒸着法等により、有機化合物全体で $2\text{ }\mu\text{m}$ より小さい厚み、さらに好ましくは、 $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに薄膜化することにより有機化合物層を形成し、陽極及び陰極で挟持することにより構成される。以下、図面に沿って本発明をさらに詳細に説明する。

【0041】図1は本発明の電界発光素子の代表的な例であって、基板上にITO陽極、発光層及び陰極を順次設けた構成のものである。図1に係わる電界発光素子は使用する有機化合物が単一でホール輸送性、電子輸送性、発光性の特性を有する場合あるいは各々の特性を有する化合物を混合して使用する場合に有用である。図2はホール輸送性化合物と電子輸送性化合物との組合せにより電界発光素子を形成したものである。この構成は有機化合物の好ましい特性を組み合わせるものであり、ホール輸送性あるいは電子輸送性の優れた化合物を組み合わせることにより、電極からのホール注入あるいは電子の注入を円滑に行い発光特性の優れた素子を得ようとするものである。このタイプの場合、組み合わせる有機化合物の電子的性質に応じてホール輸送層及び電子輸送層のいずれかもしくは両層が発光する。図3はホール輸送層、発光層、電子輸送層から構成された電界発光素子であり、この場合、2つのキャリヤー輸送層が存在するた

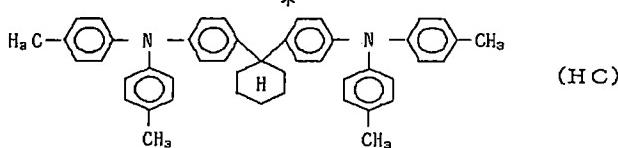
めに発光層に用いる有機化合物の対象範囲が極めて広くなるという利点がある。

【0042】本発明における有機電界発光素子は、必要により、図1、図2、図3のような構成をとることができ。本発明の電界発光素子は発光層に電気的にバイアスを印加し発光させるものであるが、わずかなピンホールによって短絡をおこし、素子として機能しなくなる場合もあるので、有機層の形成には皮膜形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さらにこのような皮膜形成性に優れた化合物とポリマー結合剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレン、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド等を挙げることができる。

【0043】陰極材料としては、仕事関数の小さな銀、錫、鉛、カルシウム、マグネシウム、マンガン、インジウム、アルミニウム、或はこれらの合金が用いられる。陽極材料としては、AuやITO、SnO₂、ZnO₂等の仕事関数の大きな材料が用いられる。陽極および陰極として用いる材料のうち少なくとも一方は、素子の発光波長領域において十分透明であることが望ましい。具体的には80%以上の光透過率を有することが望ましい。また、本発明においては、このようにして得られた電界発光素子の安定性の向上、特に大気中の水分、酸素に対する保護のために、別に保護層を設けたり、素子全体をセル中に入れ乾燥剤等を封入、もしくは、真空セル中に封入してもよい。

【0044】

【実施例】以下に実施例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。



【0047】実施例2

ホール輸送層に化合物（PC3-10）を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度600cd/m²の良好な発光特性を示したが、比較例1に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0048】実施例3

ホール輸送層に化合物（PC4-10）を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度520cd/m²の良好な発光特性を示し、比較例1に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0049】実施例4

*【0045】実施例1

(ホール輸送層材料としてのパラシクロファン誘導体の使用) 膜厚2000ÅのITO(インジウムースズー酸化物: シート抵抗20Ω/□)がコートされたガラス基板を順次、中性洗剤、イオン交換水、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン、再びイソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして、煮沸したイソプロピルアルコール中にITO基板を10分間侵漬し、自然乾燥させた。乾燥後直ちに蒸着装置に基板をセットし、7×10⁻⁷torrの真空中へ排気した。この真空中において、ホール輸送材料としてのパラシクロファン化合物（PC1-1）を500Å、発光層材料（EML5）を500Å蒸着した。さらに、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。このようにして作製した有機電界発光素子（EL素子）のITO陽極側にプラスの電極を印加し発光させたところ、電流密度30mA/cm²において570cd/m²の発光強度が観測された。この時の駆動電圧は15.5Vであった。発光スペクトルは530nmを中心としたE1からの発光が観測され、PC1-1がホール輸送層として機能していることがわかる。また、30mA/cm²の定電流下で耐久試験を行ったところ、96時間後においても100cd/m²の発光輝度が観測され優れた耐久性を示した。

【0046】比較例1

ホール輸送層に下記化合物HC（化5）を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度750cd/m²の良好な発光特性を示したが、実施例1と同様に耐久試験を行ったところ素子は急速な輝度の低下を示し、10時間後に40cd/m²の輝度しか観測されなかった。

【化5】

ホール輸送層に化合物（PC5-13）を用いた以外は実施例1と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度320cd/m²の良好な発光特性を示し、比較例1に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0050】実施例5

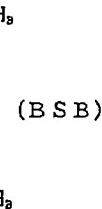
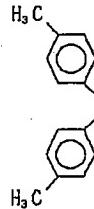
(発光層材料としてのパラシクロファンの使用) 実施例1と同様に基板の洗浄処理を行い、直ちに蒸着装置に基板をセットし、5×10⁻⁷torrの真空中に排気した後、発光層材料としてのパラシクロファン誘導体（PC1-1）を500Å、電子輸送材料（ETL1）を450Å蒸着した。さらに、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。この様にして作製した

53

EL素子に電圧を印加したところ、電流密度30mA/cm²において300cd/m²の青色発光が観測された。この時の駆動電圧は18.2Vであった。発光スペクトルは465nmをピークとし、440nmにショルダーをもつ良好な青色発光を示した。また、この素子は、比較例1に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0051】比較例2

*



この場合、電流密度30mA/cm²において78cd/m²の発光輝度しか観測されなかった。また、発光ピークも約490nmを中心とした青緑色発光を示し、青色発光素子としては満足できない。また、蛍光光度計で蛍光強度を測定したところ、PC1-1蒸着膜はB S B蒸着膜と比較して約10倍程度強い蛍光強度が観測され、シクロファン骨格を有する化合物が優れた青色発光材料であることがわかる。

【0052】実施例6

(発光層材料としてのパラシクロファンの使用) 実施例

1と同様に基板の洗浄処理を行い、直ちに蒸着装置に基板をセットし、5×10⁻⁷torrの真空下に排気した後、ホール輸送層としてHTL1を300Å、発光層材料としてのパラシクロファン誘導体(PC1-1)を100Å、電子輸送材料(ETL1)を450Å蒸着した。さらに、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。この様にして作製したEL素子に電圧を印加したところ、電流密度30mA/cm²において800cd/m²の青色発光が観測された。この時の駆動電圧は14.2Vであった。発光スペクトルは460nmをピークとし、440nmにショルダーをもつ良好な青色発光を示した。

【0053】実施例7

発光層に化合物(PC1-4)を用いた以外は実施例6と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度520cd/m²の良好な発光特性を示し、比較例2に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0054】実施例8

発光層に化合物(PC2-1)を用いた以外は実施例6と同様にEL素子を作製した。初期的には電流密度30mA/cm²において発光輝度620cd/m²の良好な発光特性を示し、比較例2に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0055】実施例9

54

*実施例1と同様に基板の洗浄処理を行い、直ちに蒸着装置に基板をセットし、5×10⁻⁷torrの真空下に排気した後、発光層材料として下記のビス(4-phenylbenzylidene)diphenyl(以下(B S B))を500Å、電子輸送材料(ETL1)を450Å蒸着した。さらに、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。

【化6】

20

実施例1と同様に基板の処理を行った後、HTL1とPC1-1を各々の蒸着源から共蒸着により1対1のモル比で500Åの厚みで共蒸着した。その後、発光材料(EML6)を500Å蒸着した。さらに、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。このようにして作製したEL素子のITO陽極側に

プラスの電圧を印加し発光させたところ、電流密度30mA/cm²において530cd/m²の発光強度が観測された。また、比較例2に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0056】実施例10

実施例1と同様に基板の処理を行った後、ホール輸送層としてHTL1を500Å蒸着した。その後、PC1-1とEML6を各々の蒸着源から共蒸着によりPC1-1とEML6の割合がEML6に対して1mol%となるように蒸着を行い、500Åの発光層を形成した。その後、発光層上に10:1の原子比のMgAg電極を2000Å蒸着した。この様にして作製したEL素子のITO陽極側にプラスの電圧を印加し発光させたところ、電流密度30mA/cm²において830cd/m²の発光強度が観測された。また、比較例2に比べ耐久性に富む結果が得られた。

【0057】

【発明の効果】本発明の有機電界発光素子は、ホール輸送層及び/又は発光層に前記した特定なパラシクロファン化合物を用いることにより耐久性に富み、また良好な青色発光を与える。

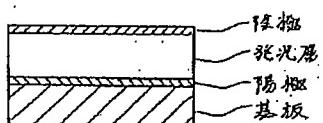
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる電界発光素子の模式断面図である。

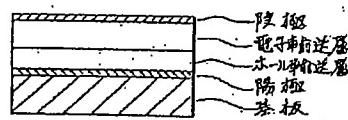
【図2】本発明に係わる他の電界発光素子の模式断面図である。

【図3】本発明に係わる更に別の電界発光素子の模式断面図である。

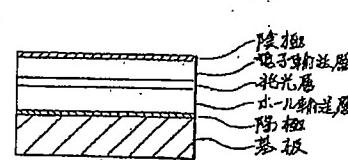
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 左近 洋太
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内

(72)発明者 島田 知幸
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
会社リコー内